

2855

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of  
Inventor(s): KATAFUCHI, TOORU



a / Priority

Doc.

E. Hillis

Appln. No. : 9/196129  
Filed : 20 Nov 1998

Group Art Unit : 0 7-20-99  
Atty. Dkt. : 257863/U3-9845-TS

Title : OXYGEN SENSING ELEMENT USED IN A OXYGEN SENSOR

Date : 15 Jul 1999

SUBMISSION OF PRIORITY CLAIM AND PRIORITY DOCUMENT  
IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

It is respectfully requested that this application be given the benefit of the foreign filing date under the provisions of 35 U.S.C. 119/365 of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
9/337869	JAPAN	20 Nov 1997

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
10/251054	JAPAN	4 Sep 1998

Respectfully submitted,

PILLSBURY MADISON & SUTRO LLP  
Intellectual Property Group

1100 New York Avenue, N.W.  
Ninth Floor, East Tower  
Washington, D.C. 20005-3918  
Telephone: (202) 861-3000

for By Richard C. Irving 38499  
GLENN J PERRY  
Reg. No. 28458  
Telephone: (202) 861-3000  
Fax: (202) 822-0944

PAT-122 8/94

RECEIVED  
JUL 19 1999  
TC 2800 MAIL ROOM

(1)

# 日本国特許庁

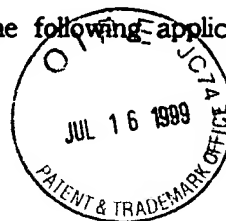
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
in this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1997年11月20日



願番号  
Application Number:

平成 9 年特許願第 337869 号

願人  
Applicant(s):

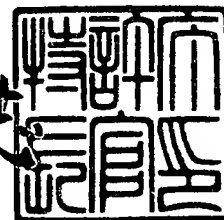
株式会社デンソー

RECEIVED  
JUL 19 1999  
TC 2800 MAIL ROOM

1998年10月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平 10-3083408

【書類名】 特許願

【整理番号】 N-59650

【提出日】 平成 9年11月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/58

【発明の名称】 酸素センサ素子

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー  
内

【氏名】 片渕 亨

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー  
内

【氏名】 小林 清美

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー  
内

【氏名】 藤井 並次

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー  
内

【氏名】 佐野 博美

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

【識別番号】 100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004767

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸素センサ素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方が閉塞され、内部に基準ガス室が設けてあるコップ型の固体電解質体と、該固体電解質体の外側面に設け、かつ被測定ガスと接触する測定電極と、上記固体電解質体の内側面に設けた基準電極とよりなると共に上記基準ガス室にはヒータが挿入配置してある酸素センサ素子であって、

上記固体電解質体の内側面と上記ヒータとが接触する領域及びこの領域と対向する上記固体電解質体の外側面とを含む領域とよりなる接触部を有しており、かつ上記測定電極は上記外側面側の接触部の少なくとも一部を含むように形成されており、

また、上記酸素センサ素子の外側面は該酸素センサ素子の素子先端部から長さLの範囲に酸素センサ素子の使用時には被測定ガスと接触する被測定ガス接触面を有しており、かつ上記接触部の少なくとも一部は上記素子先端部から長さ0.4 L以内の範囲に位置するよう形成されており、

更に、上記測定電極は上記素子先端部から長さ0.8 Lの範囲のみに設けられるよう形成されていることを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項2】 請求項1において、上記測定電極と上記基準電極とは上記固体電解質体を介して対向する位置に設けてあることを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記固体電解質体の上記外側面には上記測定電極の電極出力を外部に導出するための外側リード電極が設けてあり、

上記外側リード電極の固体電解質体外周方向の幅は0.1～5 mmの範囲内にあることを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項において、上記固体電解質体の上記内側面には上記基準電極の電極出力を外部に導出するための内側リード電極が設けてあり、

上記内側リード電極と上記外側リード電極とは固体電解質体を介して対向しな

い位置にそれぞれ設けてあることを特徴とする酸素センサ素子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか一項において、上記測定電極は化学メッキにより形成された電極であることを特徴とする酸素センサ素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、例えば内燃機関からの排ガス中に含まれる酸素ガスの濃度を検出・測定し、上記内燃機関の空燃比制御のために利用されるヒータ付きの酸素センサ素子に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、内燃機関の排気系等に設置して、該内燃機関の空燃比制御等に利用する酸素センサ素子として、以下に示すごときものが知られている。

即ち、上記酸素センサ素子は、内部に基準ガス室が設けてあるコップ型の固体電解質体と、該固体電解質体の外側面に設け、かつ被測定ガスと接触する測定電極と、上記固体電解質体の内側面に設けた基準電極とよりなる。

上記測定電極及び基準電極は固体電解質体の略全面に形成されるケースと、部分的に形成されるケースとがある（特開昭58-73857号）。

【0003】

また、上記酸素センサ素子において、上記基準ガス室には通電により発熱するヒータが挿入配置されている。上記酸素センサ素子はある一定以上の温度に達しないと酸素濃度を検出することができない。上記ヒータの加熱により酸素センサ素子は外部雰囲気温度が低い状態であっても酸素ガス濃度を測定することができる。

【0004】

【解決しようとする課題】

しかしながら、従来の酸素センサ素子には以下に示す問題点があった。

つまり、酸素センサ素子の外側面は後述するごとく素子先端部から長さLの範囲に被測定ガス接触面を有しており、この部分は酸素センサ素子の使用時には高

温の被測定ガスにより加熱された状態にある。従って、後述する図8に示すごとく、酸素センサ素子には温度分布が発生する。

【0005】

そして、測定電極、基準電極とが固体電解質体の全面に形成されている場合の酸素センサ素子の出力は、高温の部分からの出力と低温の部分からの出力との電気回路的な合成である。酸素センサ素子の低温部は活性が低いため、センサ出力及び応答性が低い。この部分の影響により総じてセンサ応答性が低下するおそれがある。

【0006】

また、測定電極、基準電極とが固体電解質体に対し部分的に形成されている場合においても、これらの電極が低温の部分に形成されている場合には、上記と同様に不正確な出力しか得られなかったり、応答性が低下するおそれがある。

【0007】

また、内燃機関の排気系に設置する酸素センサ素子には内燃機関始動直後よりセンサ出力が得られるような性能が要求されている。つまり、ヒータへの通電開始後からセンサ出力が得られるまでの活性時間が短いことが要求されている。

従来構造にかかる酸素センサ素子ではこのような要求に応えることが難しかった。

【0008】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、活性時間が短く、応答性が高い、酸素センサ素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題の解決手段】

請求項1の発明は、一方が閉塞され、内部に基準ガス室が設けてあるコップ型の固体電解質体と、該固体電解質体の外側面に設け、かつ被測定ガスと接触する測定電極と、上記固体電解質体の内側面に設けた基準電極とよりなると共に上記基準ガス室にはヒータが挿入配置してある酸素センサ素子であって、

上記固体電解質体の内側面と上記ヒータとが接触する領域及びこの領域と対向する上記固体電解質体の外側面とを含む領域とよりなる接触部を有しており、か

つ上記測定電極は上記外側面側の接触部の少なくとも一部を含むように形成されており、

また、上記酸素センサ素子の外側面は該酸素センサ素子の素子先端部から長さLの範囲に酸素センサ素子の使用時には被測定ガスと接触する被測定ガス接触面を有しており、かつ上記接触部の少なくとも一部は上記素子先端部から長さ0.4 L以内の範囲に位置するよう形成されており、

更に、上記測定電極は上記素子先端部から長さ0.8 Lの範囲のみに設けられるよう形成されていることを特徴とする酸素センサ素子にある。

#### 【0010】

上記内側面は上記ヒータが接触する接触部を有しており、かつ上記測定電極は上記接触部の少なくとも一部を含むように形成されている。

ここに、上記接触部とは、後述する図5に示すごとく、例えばヒータと内側面とが当接するA点と固体電解質体を介してA点と対向するB点、更に両点の近傍を含む領域である。

なお、ヒータと内側面とが当接する領域を含む接触部とは点状、線状、面状といった形態を取ることがある。また、一ヶ所において当接すること、複数箇所において当接することもある。

#### 【0011】

上記被測定ガス接触部は酸素センサ素子の使用時に被測定ガスと直接接触する部分である。また、被測定ガス接触部と被測定ガスに接触しない部分との境界に、一般的には被測定ガスが接触しない部分にガスがもれないようにするため、例えば金属等ばね性があるパッキンによりシールしてある。

#### 【0012】

そして、接触部の少なくとも一部が素子先端部から長さ0.4 L以内の範囲に位置するよう形成されている。0.4 Lより素子長手方向上方に形成された場合には、より低温である酸素センサ素子の上方側への熱引けが大となり、接触部の加熱が不十分となるおそれがある。よって、酸素センサ素子の活性時間が短くなるおそれがある。

#### 【0013】



また、測定電極は素子先端部から長さ0.8Lの範囲内のみに位置するよう形成されている。0.8Lの範囲外に部分的であってもはみ出して形成された場合には、測定電極の一部の温度が低下し、この低温部分の影響から、酸素センサ素子の応答性が低下するおそれがある。

## 【0014】

また、ヒータは内部に通電により発熱する発熱抵抗体が内蔵されている。

上記発熱抵抗体は測定電極と対面するよう設けることが好ましい。これにより、測定電極を効率的に加熱することができ、酸素センサ素子の活性を高めることができる。

## 【0015】

次に、本発明の作用につき説明する。

本発明にかかる酸素センサ素子は、内側面はヒータが接触する接触部を有しており、かつ測定電極は接触部の少なくとも一部を含むように形成されている。

これにより、ヒータの熱は内側面及び固体電解質体を經由して測定電極へと直接的に伝導することができる。このため、ヒータは測定電極を直接加熱することができる。従って、本発明にかかる酸素センサ素子は、ヒータによる加熱開始後からセンサ出力が得られるまでの活性時間を短くすることができる。

## 【0016】

また、本発明にかかる酸素センサ素子においては、接触部は素子先端部から長さ0.4L以内の範囲に位置するよう形成されている。

これにより、固体電解質体等を通じて酸素センサ素子のより上方へ熱が逃げることで、即ち熱引けを防止することができ、よってヒータによる加熱をより効率よく行うことができる。

## 【0017】

また、本発明にかかる酸素センサ素子においては、測定電極は素子先端部から長さ0.8Lの範囲に位置するよう形成されている。

このため、センサ使用時の測定電極は高温に保持されている（後述する図8参照）。これにより、測定電極に温度分布が生じることが防止でき、応答性の低下を防止することができる。また、活性時間を短くすることもできる。

【0018】

以上により、本発明によれば、活性時間が短く、応答性が高い、酸素センサ素子を提供することができる。

【0019】

また、本発明にかかる測定電極は固体電解質体に部分的に設けてあるため、特に固体電解質体の全面に形成する場合と比較して電極材料のコストを削減することができる。

【0020】

また、本発明にかかる測定電極は素子先端部から形成することもできるし、後述する図15に示すごとく素子先端部を除いた固体電解質体の側面部分に環状に形成することもできる。更に、後述する図16に示すごとく、部分的に形成することもできる。

なお、上記側面電極の面積は $2\text{ mm}^2$ 以上とすることが好ましい。 $2\text{ mm}^2$ 未満では電極面積が小さすぎて十分なセンサ出力を得ることが困難となるおそれがある。

【0021】

次に、請求項2の発明において、上記測定電極と上記基準電極とは上記固体電解質体を介して対向する位置に設けてあることが好ましい。

測定電極及び基準電極との間に酸素イオン電流が流れることによりセンサ出力を得ることができる。従って、対向しない位置に存在する電極は機能上の観点からは特に必要がない。更に、上記測定電極及び基準電極は後述するごとく貴金属等より構成されている。

従って、本発明によれば、高価な貴金属よりなる電極材料の使用量を減らすことができ、原料コストが安価な酸素センサ素子を得ることができる。

【0022】

次に、請求項3の発明において、上記固体電解質体の上記外側面には上記測定電極の電極出力を外部に導出するための外側リード電極が設けてあり、上記外側リード電極の固体電解質体外周方向の幅は $0.1\sim 5\text{ mm}$ の範囲内にあることが好ましい。

【0023】

なお、外側リード電極は高温雰囲気に曝されることにより凝集する。幅が0.1mm未満である場合には、凝集の進行により外側リード電極が断線するおそれがある。

一方、幅が5.0mmより大となった場合には、センサの応答性、出力が低下するおそれがある。これは、低温の外側リード電極から生じるセンサ出力の影響が無視できなくなり、ここの低いセンサ出力が酸素センサ素子の出力に影響を与え、総じてセンサの応答性が低くなるおそれがある。

なお、上記外側リード電極の本数は特に問わず、複数本設けることもできる。複数本の外側リード電極の幅の合計が5.0mm以下となればよい。

なお、外側リード電極の形成はメッキ、ペースト印刷、スパッタ蒸着のいずれの方法によって形成してもよい。

【0024】

請求項4の発明において、上記固体電解質体の上記内側面には上記基準電極の電極出力を外部に導出するための内側リード電極が設けてあり、

上記内側リード電極と上記外側リード電極とは固体電解質体を介して対向しない位置にそれぞれ設けてあることが好ましい。

【0025】

これにより、内側リード電極と外側リード電極との間に酸素イオン電流が発生し、センサ出力が発生することを防止することができる。よって、より応答性の高い酸素センサ素子を得ることができる。

【0026】

次に、請求項5の発明のように、上記測定電極は化学メッキにより形成された電極であることが好ましい。

一般に各種電極を形成する方法としては、化学メッキ、導電性ペーストの印刷、スパッタ、蒸着等の各種方法が挙げられる。

化学メッキにより形成された電極は、ペースト電極と比べるとより低温で焼成されて作製されるため、電極の表面エネルギーが高く、触媒活性が優れている。このため、より高い応答性を得ることができる。

【0027】

また、化学メッキにより形成された電極は、スパッタ、蒸着を利用して形成した電極と比べると、多数の非常に細かいポアを有しているため、酸素の拡散性に優れ、より高い応答性を得ることができる。

【0028】

また、上記化学メッキの形成に先立って、固体電解質体の電極形成用の外側面に対し、貴金属核を設ける。その後、固体電解質体に化学メッキを施すことにより、貴金属核を設けた部分にのみ化学メッキを設けることができる。このため、複雑な形状の測定電極を容易に形成することができる。

なお、この貴金属核の形成は以下に示す方法にて行うことが好ましい。

【0029】

まず、固体電解質体の表面に有機貴金属ペーストを所望の形状に印刷し、脱バインダ、有機貴金属分解のための熱処理を施して、上記表面に貴金属を析出させる。これにより、貴金属核形成部を形成する。

この場合の有機貴金属ペーストとしては、有機貴金属、例えばジベンジリデン白金等を使用することができる。また、上記貴金属としては触媒活性を持つPt、Pd、Au、Rh等の中より選ばれる少なくとも1種類を使用することができる。

なお、基準電極を形成する方法としては、化学メッキ、導電性ペーストの印刷、スパッタ、蒸着等の各種方法が挙げられる。

【0030】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる酸素センサ素子について、図1～図12を用いて説明する。

図1～図5に示すごとく、本例の酸素センサ素子1は、一方が閉塞され、内部に基準ガス室18が設けてあるコップ型の固体電解質体10と、該固体電解質体10の外側面101に設け、かつ被測定ガスと接触する測定電極11と、上記固体電解質体10の内側面102に設けた基準電極12とよりなると共に上記基準

ガス室18にはヒータ19が挿入配置されている。

【0031】

図5に示すごとく、上記固体電解質体10の内側面102と上記ヒータ19とが接触する領域及びこの領域と対向する上記固体電解質体10の外側面101を含む領域とよりなる接触部10を有しており、かつ上記測定電極11は上記接触部100の少なくとも一部を含むように形成されている。

【0032】

また、図1、図2、図5に示すごとく、上記酸素センサ素子1の外側面101は該酸素センサ素子1の素子先端部14から長さLの範囲に酸素センサ素子の使用時には被測定ガスと接触する被測定ガス接触面13を有しており、かつ上記接触部100は上記素子先端部14から長さ0.4L以内の範囲に位置するように形成されている。

更に、図1に示すごとく、上記測定電極11は上記素子先端部14から長さ0.8Lの範囲のみに設けられている。

【0033】

以下詳細に説明する。

本例にかかる酸素センサ素子1の詳細な構成について、以下に説明する。

図1～図4に示すごとく、上記固体電解質体10の外側面101には測定電極11と、これと導通するよう形成された外側リード電極111及び外側端子電極112とが設けてある。内側面102には、基準電極102、内側リード電極121、内側端子電極122とが設けてある。

また、上記基準ガス室18には棒状のヒータ19が挿入配置されている。上記ヒータ19には通電により発熱する発熱抵抗体190が内蔵されている。

なお、上記固体電解質体10は酸素イオン導電性の $ZrO_2$ よりなる。

【0034】

図1に示すごとく、上記固体電解質体10の被測定ガス接触面13の長さLは1.8mmである。上記測定電極11は素子先端部14から長さ0.56L(1.0mm)の範囲に設けてある。

また、基準電極12は図5に示すごとく、測定電極11と対向する位置に設け

てあり、その長さは測定電極 11 よりも若干短めである。

なお、図 6 に示すごとく、基準電極 12 の長さを測定電極 11 より長くすることとできる。また、両者の長さを揃えて同じにすることもできる。

#### 【0035】

図 1 に示すごとく、上記外側及び内側リード電極 111, 121 の固体電解質体外周方向の幅  $W$  は 1.5 mm である。上記外側及び内側端子電極 112, 122 は外側及び内側リード電極 111, 121 が取り出した出力を外部へ取り出すために形成されており、後述する酸素センサ 6 のターミナル 681, 682 と接続される部分である。

#### 【0036】

図 1 及び図 4 (a) に示すごとく、外側及び内側端子電極 112, 122 の形状は固体電解質体外周方向の幅  $x$  が 7 mm, 長さ  $y$  が 5 mm となる長方形である。幅  $w$  は外側及び内側リード電極 111, 121 の幅と同じとしてもよい。

図 4 (b) に示すごとく、上記外側及び内側リード電極 111, 121 はそれぞれ 90 度ずらして各 2 本ずつ設けてある。

#### 【0037】

上記ヒータ 19 は  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$  等からなる。

図 2 に示すごとく、ヒータ 19 に内蔵された発熱抵抗体 190 はヒータ 19 の先端部から 1.0 mm の部分より長手方向に 7.0 mm の長さで形成されている。上記発熱抵抗体 190 の材質は W-Re, Pt 等である。

上記ヒータ 19 の発熱抵抗体 190 は素子先端部 14 より高さ 0.56 L (1.0 mm) の部分まで形成されている。

#### 【0038】

上記ヒータ 19 は芯材と該芯材に巻回した  $Al_2O_3$  セラミックシートとよりなり、上記抵抗発熱体は  $Al_2O_3$  セラミックシートの裏面側に設けてある。

また、 $Al_2O_3$  よりなる角状の基板に抵抗発熱体を設け、その表面に被覆用の基板を積層した積層型のヒータを利用することもできる。

#### 【0039】

図 5 に示すごとく、上記接触部 100 とはヒータ 19 と内側面とが当接する A

点と固体電解質体10を介してA点と対向するB点、更に両点の近傍を含む領域である。上記測定電極11はこの接触部100及びB点を含むように形成されている。また、A点は、素子先端部14より高さ0.11L(2.0mm)の位置にある。

#### 【0040】

次に、測定電極11の形成方法について説明する。

固体電解質体10の外側面101にペーストを測定電極11、外側リード電極111、外側端子電極112の形状にパッド印刷で印刷する。また、上記ペーストはジベンジリデンPtを含有し、該ペースト中の貴金属量は0.4wt%である。次に、印刷したペーストに対し熱処理を施す。これにより、Pt核形成部を得た。

その後、上記Pt核形成部に対し化学メッキを施した。メッキの厚さは1μmである。以上により、測定電極11等を得た。

なお、本例においては測定電極11と共に外側リード電極111、外側端子電極112を化学メッキにより形成したが、外側リード電極111をペースト電極により形成することもできる。

#### 【0041】

次に、基準電極12の形成方法について説明する。

内部に有機貴金属あるいは貴金属ペーストを充填したディスペンサーのノズル先端を基準ガス室18に挿入し、該ノズル先端を内側面102に沿わせて、上下、左右に回転させながら動作させる。これにより、上記ペーストによる印刷部を形成することができる。この印刷部の形状は、基準電極12、内側リード電極121、内側端子電極122と同様の形状である。

#### 【0042】

有機貴金属ペーストを塗布した場合には、熱処理後にメッキを施す。また、貴金属ペーストを塗布した場合には、そのまま焼成する。

以上により、基準電極12等を得た。

なお、上記ディスペンサーとしては、先端に例えば発泡体のような多孔質体を取り付けたものを利用することもできる。

## 【0043】

次に、本例の酸素センサ素子1を備えた酸素センサ6の構造を説明する。

図7に示すように、上記酸素センサ6はハウジング60と該ハウジング60に挿入された酸素センサ素子1とよりなる。上記ハウジング60の下方には被測定ガス室63を形成し、酸素センサ素子1の先端部を保護するための二重の被測定ガス側カバー630が設けてある。上記ハウジング60の上方には、三段の大気側カバー61、62、63が設けてある。

## 【0044】

また、上記酸素センサ素子1の基準ガス室18には棒状のヒータ19が挿入配置されている。上記ヒータ19は所望のクリアランスを内側面102との間に確保して、挿入配置されている。

## 【0045】

上記大気側カバー62および63の上端には、リード線691～693を挿入させた弾性絶縁部材69が設けてある。上記リード線691、692は、固体電解質10において発生した電流を信号として取り出し、外部に送るものである。また、上記リード線693は、上記ヒータ19に対し通電し、これを発熱させるためのものである。

## 【0046】

上記リード線691、692の下端には接続端子683、684が設けてあり、該接続端子683、684により、上記酸素センサ素子1に固定したターミナル681、682との導通が取れている。

なお、上記ターミナル681、682は、上記酸素センサ素子1における外側及び内側端子電極112、122に対し接触固定されている。

## 【0047】

次に、本例にかかる酸素センサ素子の温度上昇プロファイル、酸素センサ素子の温度が安定した後の温度分布を測定する。

上記温度センサ素子1の各部における温度上昇プロファイルを各部に熱電対を設け、雰囲気温度400℃である被測定ガス中に酸素センサ素子を導入し、同時にヒータに通電し、その後のセンサ出力をモニタすることにより測定した。この



結果を図8に記載した。

【0048】

なお、同図において『0』は素子先端部14、『0.11L』は接触部100、『0.56L』は測定電極11の上方端部（図1にかかる点c）、『0.83L』は素子先端部14より長手方向の距離が15mmである部分、『L』は被測定ガス接触面13の上方端部（図1にかかる点d）における温度上昇プロファイルである。

【0049】

次に、上記酸素センサ素子1を雰囲気温度400℃に保持し、素子先端部を原点（0mm）、被測定ガス接触面13における長手方向の各位置での温度を測定した。この測定結果を図9に記載した。

【0050】

図8に示すごとく、最も温度が速く上昇した点は、酸素センサ素子1の内側面102とヒータ19との接触部100である。素子先端部14の温度の上昇がこれに続く。最も温度上昇に時間がかかったのは被測定ガス接触面13の上方端部である。そして、測定した位置が0.8Lを越えたあたりから、温度上昇の速度が急速に低下することが分かった。

【0051】

また、図9に示すごとく、酸素センサ素子1の温度は素子先端部14から0.8Lの間は略一定であることが分かった。そして、これを越えると急激に温度が低下することも分かった。

【0052】

本例の作用効果について説明する。

本例にかかる酸素センサ素子1は、内側面102はヒータ19が接触する接触部100を有しており、かつ測定電極11は接触部100の少なくとも一部を含むように形成されている。

これにより、ヒータ19の熱は内側面102及び固体電解質体10を經由して測定電極11へと伝導し、測定電極11を直接加熱することができる。従って、本例にかかる酸素センサ素子は、ヒータ19による加熱開始後からセンサ出力が

得られるまでの活性時間が短い、優れた素子である（実施形態例2参照）。

【0053】

また、本例にかかる酸素センサ素子1は、接触部100は素子先端部14から長さ0.4L以内の範囲に位置するよう形成されている。

これにより、熱引けを防止することができ、よってヒータ19による加熱をより効率よく行うことができる。

【0054】

また、本例にかかる酸素センサ素子1においては、測定電極11は素子先端部14から長さ0.8Lの範囲に位置するよう形成されている。

このため、センサ使用時の測定電極11は高温に保持されている（後述する図参照）。これにより、測定電極11に温度分布が生じることが防止され、応答性の低下を防止することができる。また、活性時間を短くすることもできる。

【0055】

以上により、本例によれば、活性時間が短く、応答性が高い、酸素センサ素子を提供することができる。

【0056】

なお、本例にかかる酸素センサ素子1の表面を様々な層で被覆することもできる。

図10に示す酸素センサ素子1は、プラズマ溶射法により形成された $MgAl_2O_4$ スピネルからなる保護層107が設けてある。

上記保護層107の厚みは $100\mu m$ 、気孔率は20%である。上記保護層107は拡散抵抗層としての機能も有する。上記保護層107は酸素センサ素子1における被測定ガス接触面13の全面に対し形成されているが、少なくとも測定電極11の全体が被覆されていれば、効果を得ることができる。

上記保護層107により、電極が熱により凝集することを抑制することができる。

【0057】

図11は、保護層107と、該保護層107の表面に、被測定ガス中の有害成分をトラップするための第2保護層108を設けた酸素センサ素子1である。

上記第2保護層108は主成分が $Al_2O_3$ であり、厚みは $120\mu m$ 、気孔率は20～50%である。

【0058】

上記第2保護層108の形成方法の一例を挙げる。

$Al_2O_3$ をスラリー化し、ディッピングにより保護層107の表面をコートする。その後、これを熱処理して第2保護層108となる。

上記第2保護層108は測定電極11を被覆すれば充分効果を発揮することができる。本例においては素子先端部14より12mm(0.67L)の部分まで形成されている。また、上記第2保護層108は被測定ガス接触面13の全体に施してもよい。

【0059】

図12は、保護層107と該保護層107の表面に第2保護層108が設けてあり、更にその表面に被測定ガス中の有害物質のトラップ効果を高めるために、第3保護層109を設けた酸素センサ素子1である。

【0060】

第3保護層109は気孔率を第2保護層108より大とすることにより、より大きな被毒物質をトラップし、第2保護層108での被毒物質による目詰まりを防ぐことができる。第3保護層109は例えば主成分が $Al_2O_3$ であり、厚みは $40\mu m$ 、気孔率は60%である。

【0061】

また、上記第3保護層109の形成方法の一例を挙げる。

上記第2保護層108の形成方法と同様に $Al_2O_3$ をスラリー化し、ディッピングにより第2保護層107の表面をコートする。その後、熱処理することにより第3保護層109を得ることができる。

【0062】

上記第3保護層109は上記第2保護層108と同様に、測定電極11を被覆することでその効果を充分発揮することができる。

また、上記第3保護層109は素子先端部14より11mm(0.61L)の部分まで形成されている。

## 【0063】

## 実施形態例 2

本例は、表 1、表 2 に示すごとく、試料 1 ～試料 16 にかかる酸素センサ素子の性能試験を行ったものである。

表 1、表 2 は本発明にかかる構造の酸素センサ素子である試料 1 ～9 の結果について記載した。これらの試料の構造は実施形態例 1 に示した酸素センサ素子と同様の構造である。但し、各部の寸法、位置等がそれぞれ異なる。また、測定電極の製法も異なる。

## 【0064】

表 1 及び表 2 の (1) は、基準電極を内側面全体に設けた酸素センサ素子である。また、表 1 及び表 2 の (2) は、基準電極を測定電極と対向して形成した酸素センサ素子である。

なお、これらの酸素センサ素子（試料及び比較試料の双方）は、外側及び内側リード電極は、実施形態例 1 の図 4 (b) に示すごとく、それぞれが 90 度づつずらして設けてある。

## 【0065】

また、表 1、表 2 における測定電極位置とは、測定電極の下端と素子先端部との間の距離である。接触部位置とは、接触部と素子先端部との間の距離である。外側リード電極の幅は実施形態例 1 に示すごとく、酸素センサ素子の外周方向の幅である。

また、表 1 にかかる試料 8 は後述する実施形態例 3 の図 16 に示すごとき形状の外側電極を有しており、外周方向の幅は 3 mm である。

## 【0066】

次に、本例にかかる性能試験について説明する。

上記性能試験としては、活性時間の測定、センサ応答性の測定（センサ出力、応答時間）、耐久性の測定を行う。ここでセンサ応答性の指標としてセンサ出力波形の振幅（出力）、応答時間を測定した。

## 【0067】

上記活性時間の測定について説明する。

リッチ雰囲気 ( $\lambda$  [空気過剰率] = 0.9), 雰囲気温度 400℃である被測定ガス中に試料及び比較試料にかかる酸素センサ素子を導入する。この導入と同時にヒータに通電する。

ヒータ通電後, センサ出力が 0.45 V となるまでの時間を測定し, この時間が 30 秒以下である試料, 比較試料について○を記載した。

【0068】

次に, 上記応答性の測定について説明する。

雰囲気温度 400℃の被測定ガスにおいて, リッチ雰囲気 ( $\lambda = 0.9$ ) 及びリーン雰囲気 ( $\lambda = 1.1$ ) を出力電圧 0.45 V を境に切り替えた。この時の酸素センサ素子の出力波形を測定し, 該波形の周波数が 0.8 Hz 以上, 被測定ガスがリッチ雰囲気 ( $\lambda = 0.9$ ) である場合, リーン雰囲気 ( $\lambda = 1.1$ ) である場合との間の出力電圧の差が 0.7 V 以上のものを○とした。

【0069】

次に, 耐久性であるが, 温度 900℃, 500 時間という条件の耐熱試験を実施した。試験終了後の試料及び比較試料の応答性が 0.4 Hz 以上, センサ出力が 0.5 V 以上であるものを○とした。

【0070】

表 1 は接触部は素子先端部から長さ 0.4 L 以内の範囲に位置するように形成されていること, 測定電極は素子先端部から長さ 0.8 L の範囲に位置するように形成されていること, という条件を満たす酸素センサ素子である。これらはいずれも活性時間が短く, 応答性が高く, センサ出力に優れていることが分かった。

【0071】

これと比較して試料 10 は測定電極が 0.8 L より高い位置に形成されており, 応答性が低かった。試料 11 は接触部の位置が高く, 活性時間が短かった。試料 12 は外側リード電極の幅が広く, そのため応答性が低かった。また, 試料 13 は外側リード電極の幅が狭く, そのため耐久性が低かった。

試料 14 は測定電極がペースト印刷により作製されているため, 活性時間が長く, 応答性が悪く, センサ出力も低かった。また, 試料 15 は測定電極が接触部に形成されていないため活性時間が長かった。

## 【0072】

表1, 表2によれば, 接触部は素子先端部から長さ0.4 L以内の範囲に位置するよう形成されていること, 測定電極は素子先端部から長さ0.8 Lの範囲に位置するよう形成することにより, 活性時間が短く, 応答性に優れ, センサ出力の高い酸素センサ素子を得ることができることが分かった。

また, 測定電極を化学メッキにて構成し, 外側リード電極の幅を0.1~5 mmの範囲内とすることが好ましいことが分かった。

## 【0073】

なお, 表1(1)にかかる試料1, 表1(2)の試料9とを比較すると, 両者は基準電極の状態が異なるだけである。即ち, 基準ガスを測定電極に対向して形成したものが試料9である。これらを比較すると, 試料9のほうが僅かに応答性, センサ出力において優れていることが分かった。

【0074】

【表1】

(表1)  
(1)

試料 No.	測定電極 位置 (mm)	測定電極 長さ (mm)	接触部 位置 (mm)	外側リード 電極の幅 (mm)	製法	活性時間 (秒)	応答周波数 (Hz)	センサ出力 (V)	耐久性
1	0	10 (0.56L)	2 (0.11L)	1.5	化学メッキ	20	0.88	0.77	○
2	↑	14 (0.78L)	↑	↑	↑	21	0.86	0.73	○
3	↑	2 (0.11L)	↑	↑	↑	20	0.85	0.75	○
4	↑	10 (0.56L)	6 (0.33L)	↑	↑	23	0.86	0.75	○
5	↑	↑	2 (0.11L)	0.1	↑	21	0.85	0.80	○
6	↑	↑	↑	5.0	↑	22	0.82	0.73	○
7	2 (0.11L)	8 (0.44L)	↑	1.5	↑	25	0.92	0.80	○
8	0	10 (0.56L)	↑	1.5	↑	24	0.81	0.73	○

(2)

試料 No.	測定電極 位置 (mm)	測定電極 長さ (mm)	接触部 位置 (mm)	外側リード 電極の幅 (mm)	製法	活性時間 (秒)	応答周波数 (Hz)	センサ出力 (V)	耐久性
9	0	10 (0.56L)	2 (0.11L)	1.5	化学メッキ	20	0.9	0.8	○

【0075】

【表2】

(表2)  
(1)

試料 No.	測定電極 位置 (mm)	測定電極 長さ (mm)	接触部 位置 (mm)	外側リード 電極の幅 (mm)	製法	活性時間 (秒)	応答周波数 (Hz)	センサ出力 (V)	耐久性
10	0	15 (0.83L)	2 (0.11L)	1.5	化学メッキ	28	0.78	0.66	×
11	↑	10 (0.56L)	8 (0.44L)	↑	↑	38	0.85	0.71	○
12	↑	10 (0.56L)	2 (0.11L)	6	↑	26	0.75	0.67	×
13	↑	10 (0.56L)	↑	0.08	↑	21	0.90	0.80	○
14	↑	10 (0.56L)	↑	1.5	ペースト 印刷	42	0.65	0.56	×
15	4 (0.22L)	8 (0.44L)	↑	1.5	化学メッキ	34	0.90	0.77	○

(2)

試料 No.	測定電極 位置 (mm)	測定電極 長さ (mm)	接触部 位置 (mm)	外側リード 電極の幅 (mm)	製法	活性時間 (秒)	応答周波数 (Hz)	センサ出力 (V)	耐久性
16	0	15 (0.83L)	2 (0.11L)	1.5	化学メッキ	28	0.79	0.68	×



## 【0076】

## 実施形態例3

本例は、図13～図18に示すごとく、外側電極11等の異なる各種の酸素センサ素子1について示すものである。

図13は被測定ガス接触面13の長さが25mmである酸素センサ素子1である。測定電極11は素子先端部14から10mm(0.4L)の部分まで形成されている。また、外側リード電極111の幅は1.5mm、外側端子電極112は幅7mm、長さ4mmの長方形である。

その他は実施形態例1と同様である。また、実施形態例1と同様の作用効果を有する。

## 【0077】

図14は測定電極11の長さが2mm(0.11L)の部分まで形成された酸素センサ素子1である。外側リード電極111、外側端子電極112は実施形態例1と同様な形状である。

また、図14にかかる酸素センサ素子は実施形態例2の表1にかかる試料3である。このものは活性時間が非常に速く、センサの応答性、出力も高く、優れた酸素センサ素子1である。

また、外側電極11の面積が小さく、高価なPtの使用量が少なくて済むため、製造コストが非常に低いという利点がある。

その他は実施形態例1と同様である。

## 【0078】

図15は、素子先端部14から長手方向に2mm(0.11L)～10mm(0.56L)の部分において測定電極11が形成された酸素センサ素子1である。このものは、実施形態例2の表1の試料7にかかる酸素センサ素子1であり、センサの応答性、出力が非常に高く、活性時間も充分速く、優れた酸素センサ素子である。その他は実施形態例1と同様である。

## 【0079】

図16(a)，(b)は、素子先端部14から長手方向に10mm(0.56L)、外周方向の幅を3mmとして形成した外側電極11を有する酸素センサ素

子1である。上記外側電極11は図16(b)に示すごとく対向する二ヶ所の位置に設けてある。また、基準電極12も外側電極11の位置に合わせて、これと対向する位置に設けてある。

また、このものは表1の試料8にかかる酸素センサ素子である。

【0080】

このものはセンサの応答性、出力が高く、活性時間も速く、優れた酸素センサ素子1である。更に、外側電極11の面積が小さいことから、高価な貴金属を含んだ電極材料の使用量を少なくすることができ、製造コストも安価となる。

【0081】

なお、図16に示す酸素センサ素子1の外側電極11の幅は外側リード電極111の幅よりも広く形成されている。両者の幅を同一とすることもできる。更に外側端子電極112の幅も同一とすることができる。

【0082】

図17は測定電極11と外側リード電極111との接続部分、外側リード電極111と外側端子電極112との接続部分にそれぞれ1mmのテーパ109を設けた酸素センサ素子1である。なお、このテーパ109の部分は弧状とすることもできる。ところで、測定電極11等を化学メッキにて構成し、焼成する際には、上記接続部分には応力が集中しやすい。

上記テーパ109を設けることで応力を分散させることができるため、接続部分の断線を防止することができる。

【0083】

図18は基準電極12を固体電解質体10の内側面の全面に形成した酸素センサ素子1である。

この基準電極12は有機貴金属を溶解した溶液を内側面にディッピングし、熱処理後にメッキを施すことにより作製することができる。

このため、ディスペンサー等の複雑な装置を用いることなく、容易に基準電極を形成することができる。

その他は実施形態例1と同様である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施形態例 1 にかかる、酸素センサ素子の説明図。

【図 2】

実施形態例 1 にかかる、酸素センサ素子の縦断面説明図。

【図 3】

実施形態例 1 にかかる、固体電解質体の説明図。

【図 4】

実施形態例 1 にかかる、(a) 固体電解質体の縦断面説明図 (図 3 の A-A 矢視断面図), (b) 固体電解質体の横断面説明図 (図 3 の B-B 矢視断面図)。

【図 5】

実施形態例 1 にかかる、酸素センサ素子の要部説明図。

【図 6】

実施形態例 1 にかかる、他の酸素センサ素子の要部説明図。

【図 7】

実施形態例 1 にかかる、酸素センサの断面説明図。

【図 8】

実施形態例 1 にかかる、酸素センサ素子の温度上昇プロファイルを示す線図。

【図 9】

実施形態例 1 にかかる、酸素センサ素子の温度が安定した後の温度分布を示す線図。

【図 10】

実施形態例 1 にかかる、保護層が設けられた酸素センサ素子の要部説明図。

【図 11】

実施形態例 1 にかかる、保護層及び第 2 保護層が設けられた酸素センサ素子の要部説明図。

【図 12】

実施形態例 1 にかかる、保護層、第 2 保護層、第 3 保護層が設けられた酸素センサ素子の要部説明図。

【図 13】

実施形態例 3 にかかる、被測定ガス接触面が長く形成された酸素センサ素子の説明図。

【図 1 4】

実施形態例 3 にかかる、測定電極が短い酸素センサ素子の説明図。

【図 1 5】

実施形態例 3 にかかる、素子先端部には測定電極が形成されていない酸素センサ素子の説明図。

【図 1 6】

実施形態例 3 にかかる、測定電極が外周方向について部分的に形成された酸素センサ素子。

【図 1 7】

実施形態例 3 にかかる、測定電極、外側リード電極、外側端子電極との間の接続部についてテーパーが形成された酸素センサ素子。

【図 1 8】

実施形態例 3 にかかる、基準電極が内側面全体に形成された酸素センサ素子の固体電解質体の断面図。

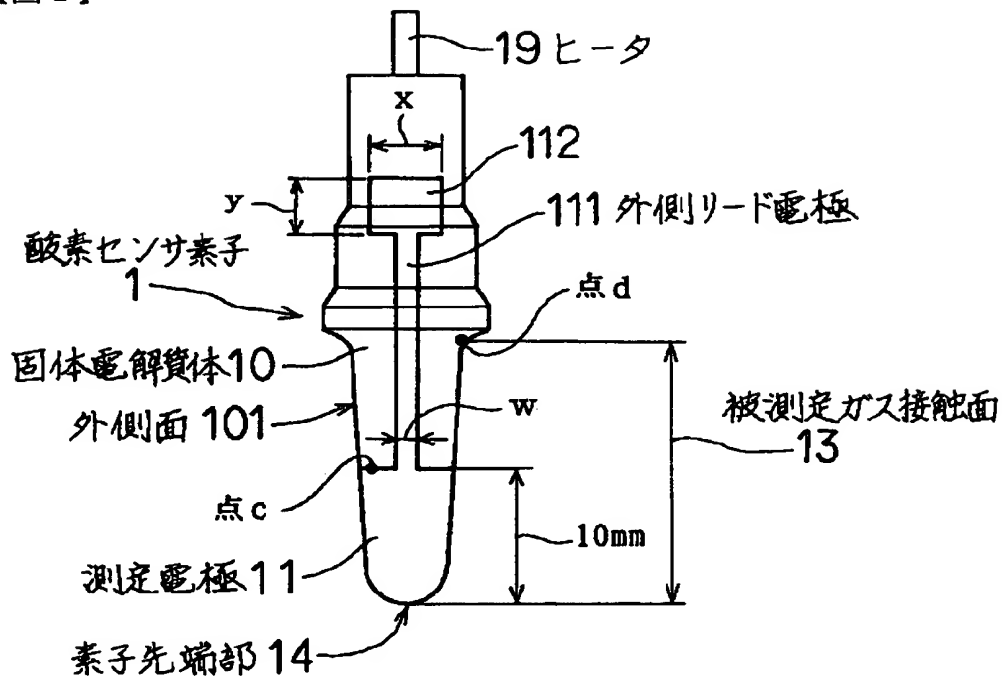
【符号の説明】

- 1 . . . 酸素センサ素子,
- 10 . . . 固体電解質体,
- 100 . . . 接触部,
- 101 . . . 外側面,
- 102 . . . 内側面,
- 11 . . . 測定電極,
- 111 . . . 外側電極リード部,
- 12 . . . 基準電極,
- 121 . . . 内側電極リード部,
- 13 . . . 被測定ガス接触面,
- 18 . . . 基準電極,
- 19 . . . ヒータ,

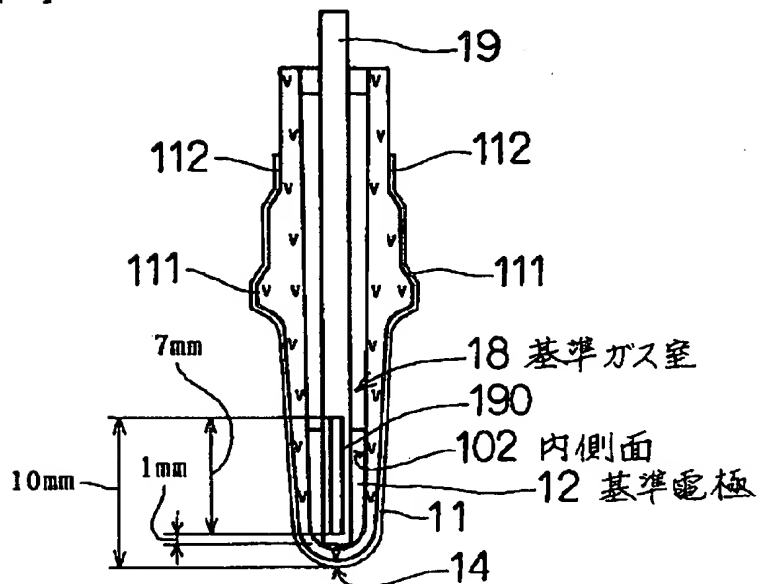
【書類名】

図面

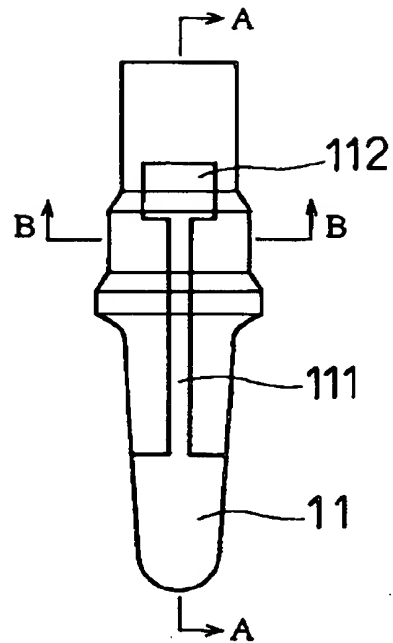
【図1】



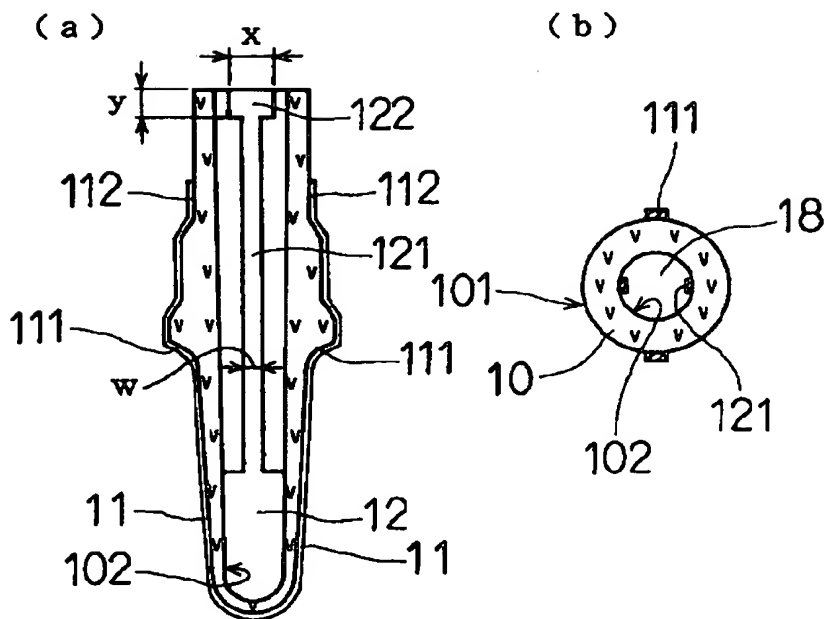
【図2】



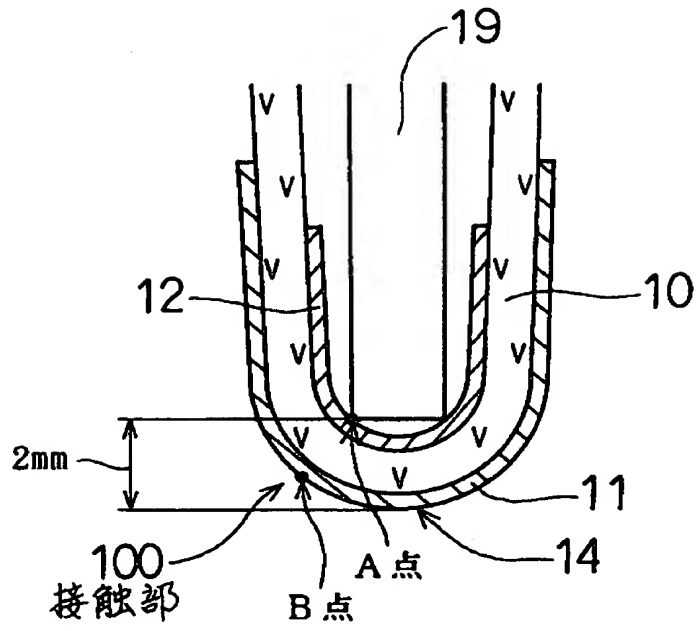
【図3】



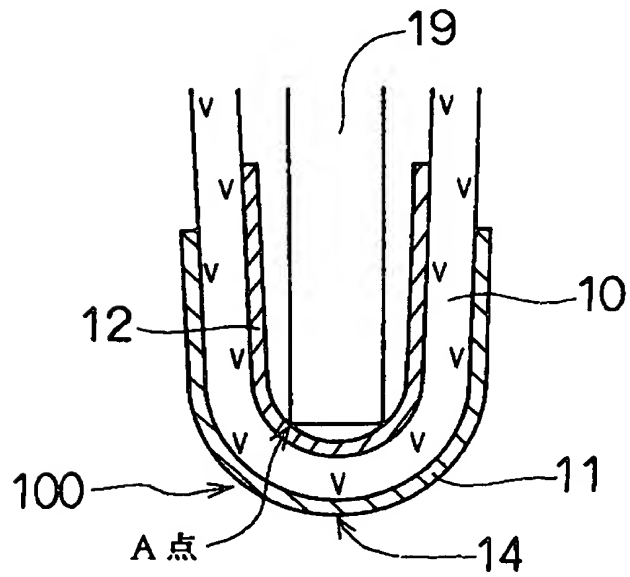
【図4】



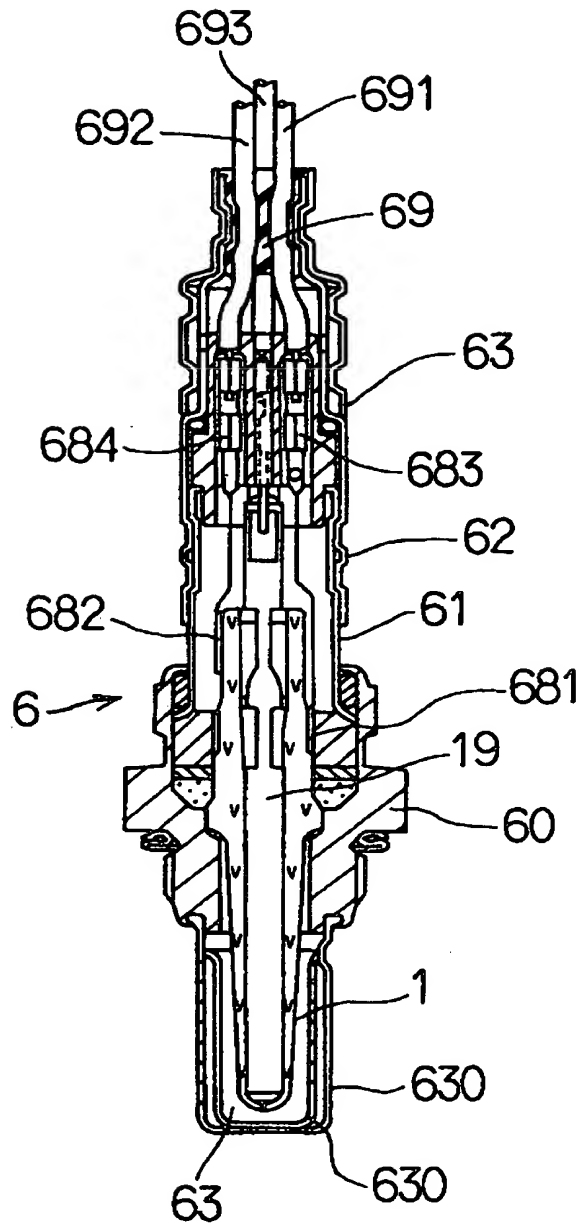
【图 5】



【图 6】

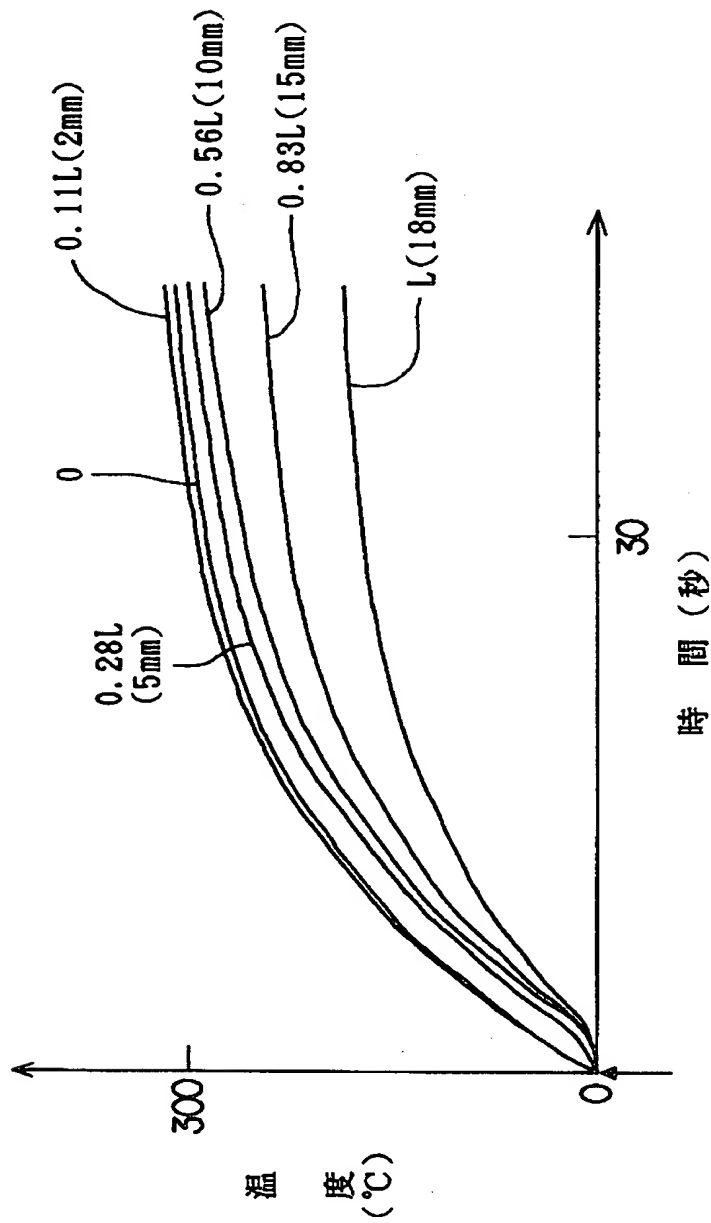


【図7】

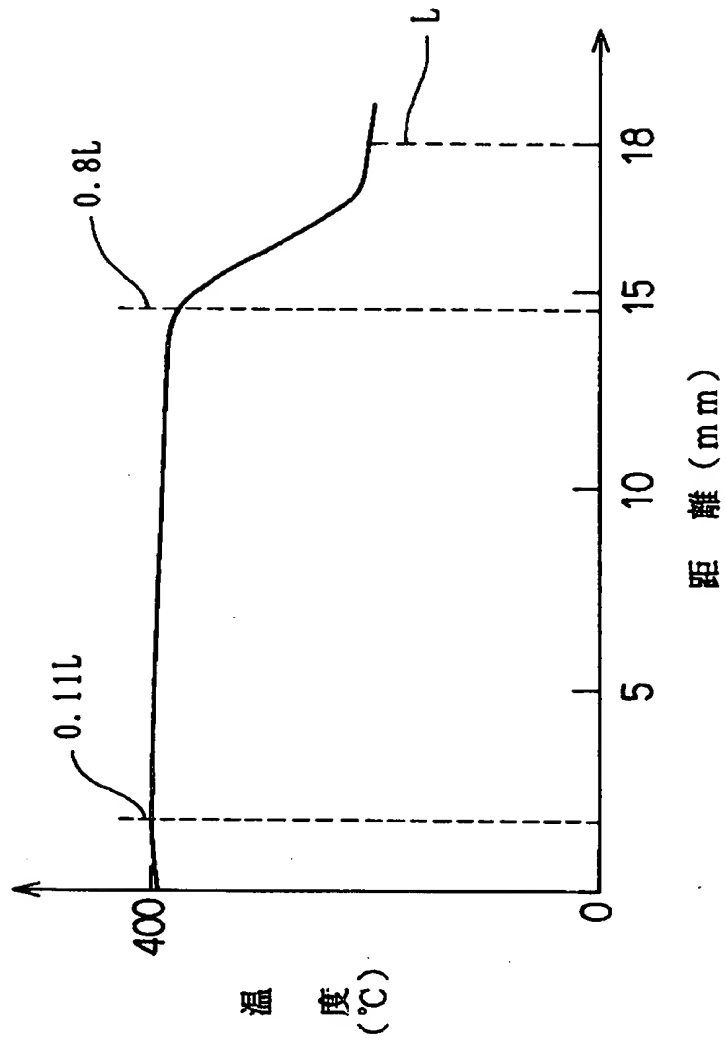




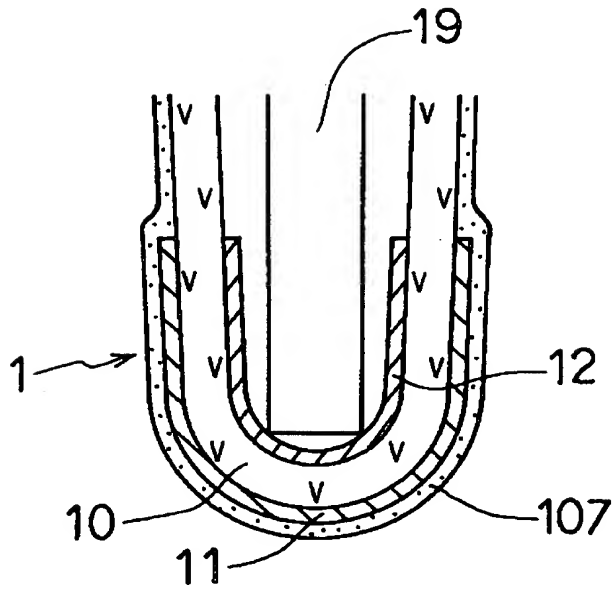
【図8】



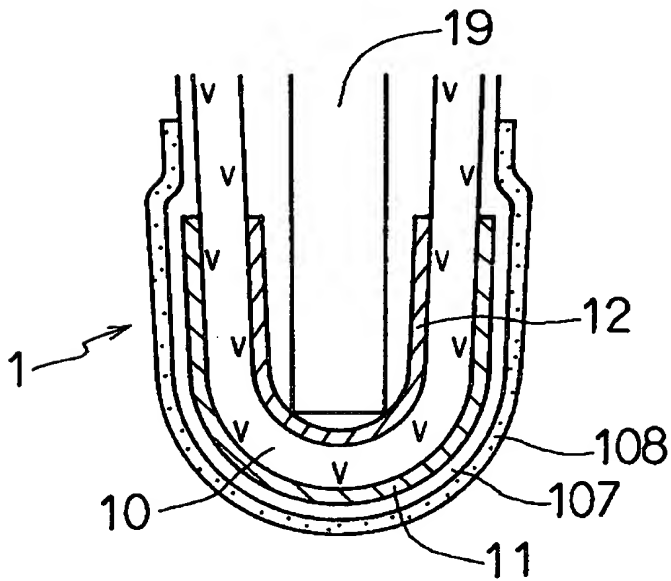
【図9】



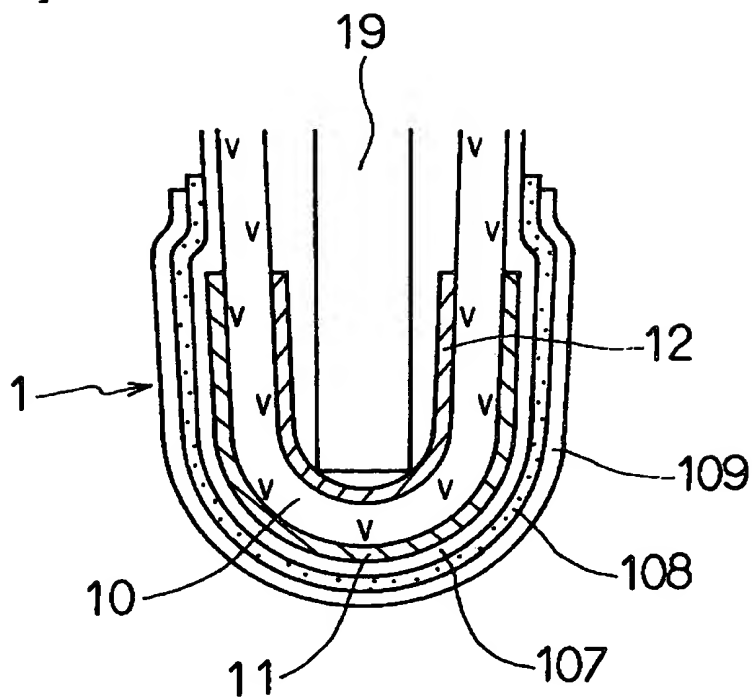
【図10】



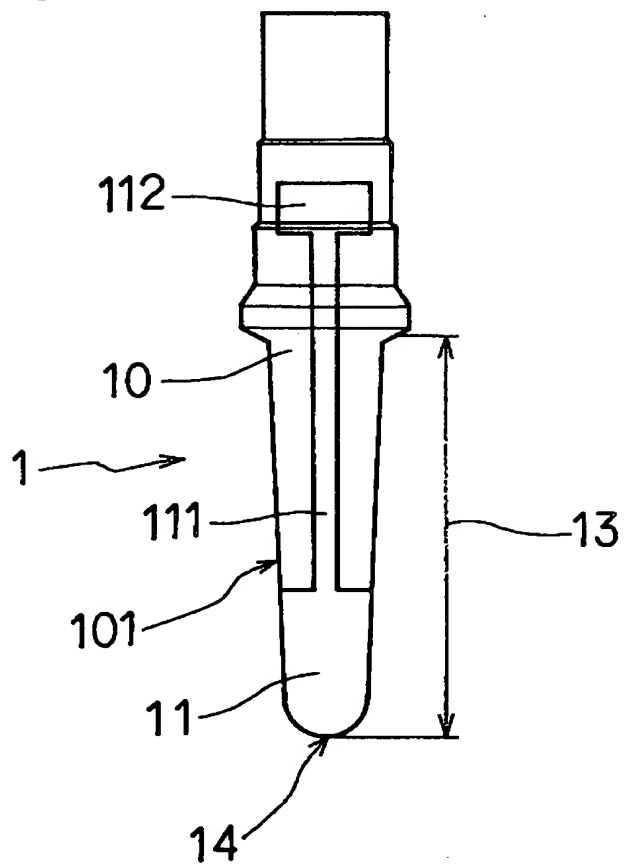
【図11】



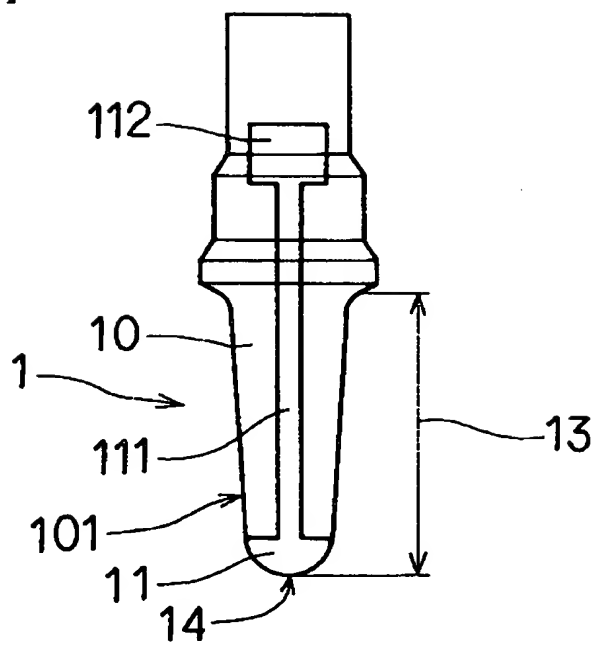
【図12】



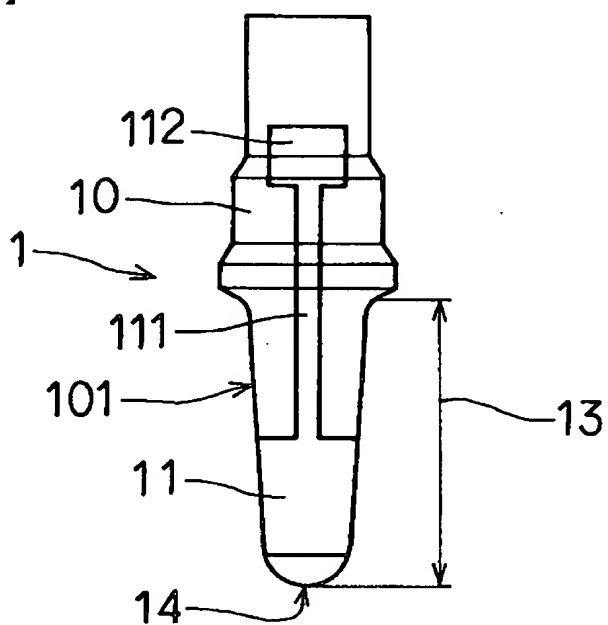
【図13】



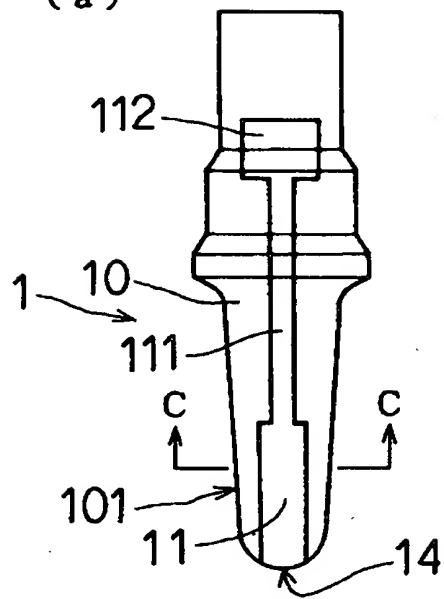
【図14】



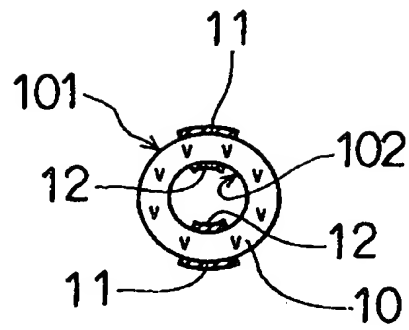
【図15】



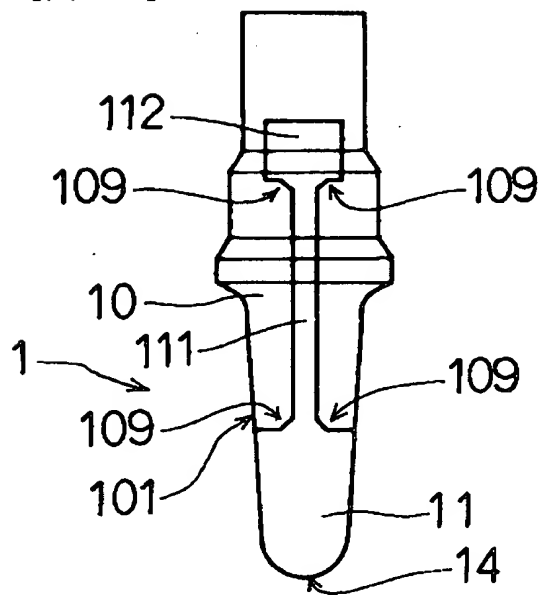
【図16】  
(a)



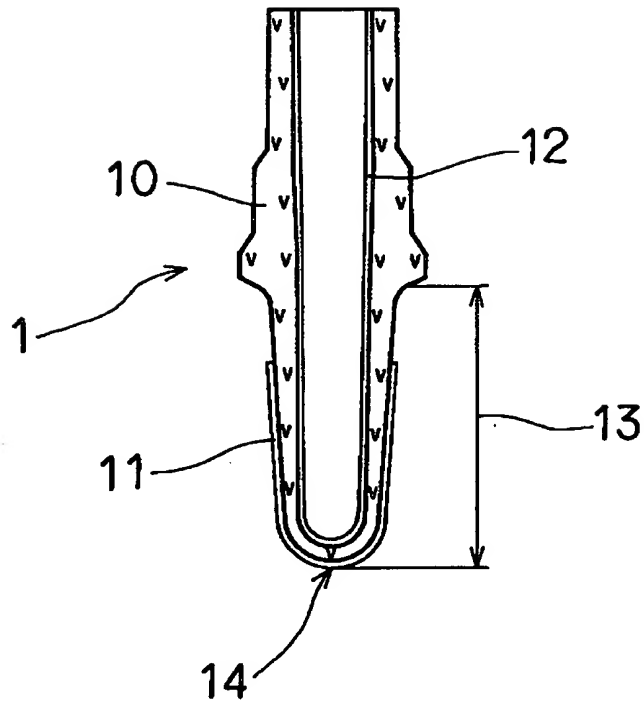
(b)



【図17】



【図18】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活性時間が短く、応答性が高い、酸素センサ素子を提供すること。

【解決手段】 基準ガス室18を設けた固体電解質体10、測定電極11、基準電極12とよりなると共に基準ガス室18にはヒータ19が挿入配置してある。内側面102とヒータ19とが接触する領域及びこの領域と対向する外側面101とを含む領域とよりなる接触部100を有しており、かつ測定電極11は接触部100の少なくとも一部を含むように形成されている。素子先端部14から長さLの範囲に被測定ガス接触面13を有している。接触部100の少なくとも一部は素子先端部14から長さ0.4L以内の範囲に位置する。測定電極11は素子先端部14から長さ0.8Lの範囲のみに設けてある。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000004260  
【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
【氏名又は名称】 株式会社デンソー  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100079142  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目26番19号 名  
駅永田ビル 高橋特許事務所  
【氏名又は名称】 高橋 祥泰

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー